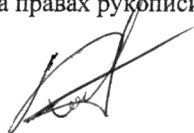


0 777364

На правах рукописи



КОВЯЗИН АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ
СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН, ПРОЦЕССОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ И ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОРОВ**

02.00.08 - химия элементарорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в Государственном Научном Центре РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Копылов Виктор Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич

кандидат химических наук
Алексеева Елена Ильинична

Ведущая организация:

Московская Государственная академия
тонкой химической технологии им. М.В.
Ломоносова
(МИТХТ им. М.В. Ломоносова)

Защита состоится 10 июня 2009 г. на заседании диссертационного совета Д 217.033.01 при ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» по адресу: 111123, Москва, ш. Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» по адресу: Москва, ш. Энтузиастов, 38.. тел (405) 672 44 88

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547684

Автореферат разослан 6 мая 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,

Сахаровская Галина Борисовна.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время растет популярность изделий и материалов на основе новых кремнийорганических резин, производимых по технологии LSR (жидкие силиконовые резины). Материалы на основе LSR находят применение в медицинской, автомобильной, авиационной, пищевой и других областях промышленности и жизнедеятельности. Темпы роста этой отрасли резиновой промышленности ставят новые задачи по разработке рецептур резин LSR, изучению и оптимизации процесса их производства и переработки. В связи с большой популярностью и коммерческой привлекательностью этих материалов информация о физико-механических свойствах, характеристиках процесса отверждения, влиянии на свойства вулканизатов исходных компонентов в открытой научной литературе сведена к минимуму. Такое положение предполагает множество открытых вопросов по изучению и разработке рецептур и механизмов влияния исходных компонентов резины на физико-механические свойства вулканизатов и процесс их отверждения.

Цель работы – разработка методов синтеза исходных компонентов для силиконовых резин LSR, выявление закономерностей влияния характеристик и свойств компонентов исходных смесей на физико-механические свойства отвержденных материалов и процесс вулканизации, а также поиск путей регулирования свойств силиконовых резин LSR, получаемых по реакции гидросилилирования полидиметилвинилсилоксанов органогидридсилоксанами в присутствии комплексов Pt(0) и Pt(II).

Научная новизна.

Изучение сополимеризации Д4 с ДВТМДС в зависимости от соотношения компонентов и количества инициатора позволило определить оптимальные условия для получения ДВК с заданными характеристиками.

Определены оптимальные соотношения метилгидридсилоксановых и диметилсилоксановых звеньев в цепи полидиметилметилгидридсилоксанов, позволяющие достигнуть максимальной конверсии групп SiH в реакции гидросилилирования в процессе вулканизации.

Подобраны оптимальные ДВК для получения стабильных форм катализаторов гидросилилирования на основе платиновых комплексов, не содержащих спиртов и растворителей.

Впервые показано, что модель, предложенная для описания взаимосвязи $\eta_{\text{хар}}^1$ органических полимеров и их молекулярно-массовых характеристик M_n , M_w и M_z , может быть использована и для описания аналогичных зависимостей в кремнийорганических полимерах: α, ω -бис(триметилсилокси)полидиметилсилоксанах (ПМС), α, ω -бис(гидроксидиметил)полидиметилсилоксанах (СКТН) и α, ω -бис(винилдиметил)полидиметилсилоксанах (ДВК). Определены параметры уравнения зависимости η от M_n , M_w и M_z для указанных полимеров, которые существенно зависят от природы концевой группы.

¹ $\eta_{\text{хар}}$ – характеристическая вязкость полимера.

Впервые показано, что полидиметилсилоксандиолы, динамическая вязкость которых отличается на 3 порядка, имеют ограниченную совместимость.

Предложены уравнения расчета динамической вязкости двухкомпонентных однотипных смесей ПМС, ДВК и СКТН в зависимости от количественного состава и вязкости исходных компонентов с использованием параметров, описывающих зависимость η от M_n , M_w и M_z .

Определены максимальные структурирующие концентрации наполнителя в смесях ДВК с различными модификациями пирогенной двуокиси кремния.

Установлено экспоненциальное уменьшение времени отверждения композиций LSR с увеличением концентрации кремнеземного наполнителя. Предполагается, что это связано с сорбцией низкомолекулярного ингибитора на свободной поверхности наполнителя.

Определены энергии активации кинетических процессов гидросилилирования, протекающих в наполненных композициях на стадиях индукционного периода и гелеобразования. Предложена регрессионная модель для расчета жизнеспособности композиций LSR на основе ДВК в зависимости от концентрации ингибитора в системе и температуры вулканизации.

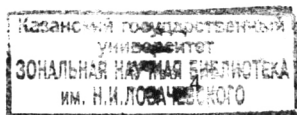
Выявлено разнонаправленное влияние осажденной и пирогенной двуокиси кремния в составе композиций LSR на изменение их реологических свойств во времени, что позволяет повысить прочность и твердость вулканизатов LSR, существенно не увеличивая при этом вязкость исходных композиций.

Практическое значение работы. Разработаны принципы создания рецептур жидких силиконовых резин аддиационной сшивки на базе каучука ДВК, которые позволяют подбирать реологические характеристики резиновых композиций, жизнеспособность при хранении, скорость вулканизации в зависимости от температуры за счет изменения состава каучука, состава наполнителей, состава сшивающей и каталитической системы.

Для промышленного производства предложен состав жидкой силиконовой резины бесперекисной вулканизации пищевого и медицинского назначений, поскольку обладают биоинертностью и экологической безопасностью - резиновая смесь «Пентэласт – 750(А)». Выпускается компанией ООО «Пента-91». В 2008 г. для данного продукта оформлены ТУ № 2257-031-40245042-2008.

Апробация работы. Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 печатных работы, в том числе 2 статьи, тезисы двух докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Основная часть диссертации содержит 122 страниц, в том числе 32 иллюстрации, 13 таблиц и библиографический список использованной литературы, содержащей 106 наименований.



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа включает несколько основных направлений исследований, которые важны при разработке жидких силиконовых резин: разработка методов синтеза исходных компонентов; исследование взаимосвязи динамической вязкости смесей каучуков от вязкости отдельных компонентов; исследование влияния наполнителя на реологические свойства резиновых композиций; исследование влияния каучука, наполнителя и каталитической системы на физико-механические свойства конечных материалов.

1. Разработка методов синтеза исходных компонентов.

1.1 Синтез α,ω -бис(винилдиметил)полидиметилсилоксанов

Для выполнения запланированных исследований был осуществлен синтез α,ω -бис(винилдиметил)полидиметилсилоксанов (ДВК) с динамической вязкостью от 2 до 165 Па·с. Синтез осуществлялся реакцией сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4) с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном (ДВТМДС) в присутствии α,ω -бис(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксанолята (ТМАС) при температуре 100-105°C.



где $m = 4 \div 6$

После достижения равновесного состояния реакции, когда вязкость перестает изменяться, инициатор удаляется нагреванием реакционной смеси до температуры 140-150°C (t).



Реакция сополимеризации равновесная, поэтому конечные продукты содержат циклосилоксаны, которые отгоняются при нагревании в вакууме, что существенно влияет на конечную вязкость образующегося ДВК. Поэтому нами было проведено исследование по определению зависимости вязкости конечного продукта реакции от соотношения компонентов и прочности образующихся вулканизатов от количества инициатора в реакционной системе.

Методом регрессионного анализа была получена зависимость вязкости продуктов ДВК от мольного соотношения D_4 и дивинилтетраметилдисилоксана :

$$\eta = (1,74 \cdot 10^{-8})n^4 - (2,55 \cdot 10^{-6})n^3 + (6,4 \cdot 10^{-4})n^2 - 0,016n - 2,3 \cdot 10^{-3},$$

где η – вязкость полученного продукта; n – мольное соотношение D_4 к ДВТМДС. Коэффициент корреляции $R=0,9999$.

Исследование зависимости свойств вулканизатов на основе высоковязкого каучука с вязкостью 165 Па·с показало, что концентрация инициатора сказывается на физико-механических свойствах вулканизатов, когда она

превышает 0,015 г-моль/л (в пересчете на концевые тетраметиламмониевые группы). Изменение концентрации от 0,0005 до 0,005 г-моль/л практически не сказывается на свойствах каучука во всём исследованном диапазоне соотношений D₄ и ДВТМДС. Это позволяет оптимизировать время проведения процесса для получения каучука ДВК с заданными характеристиками.

1.2 Синтез полиметилгидридсилоксанов

С целью снижения количества остаточных SiH групп на поверхности вулканизатов силиконовых резин аддиационной сшивки в литературе предложено использовать в качестве сшивающих агентов полиметилгидрид-диметилсилоксаны (ПДМГМС).

С целью выбора наиболее эффективного сшивающего реагента был осуществлен синтез ПДМГМС формулы Me₃Si[OSiMeH]_c[OSiMe₂]_aOSiMe₃ с соотношением метилгидридных и диметильных звеньев (а/с) 0,25 ÷ 4,0. Они были получены каталитической перегруппировкой смеси октаметилциклотетрасилоксана и полиметилгидридсилоксана в присутствии сульфокатионита КУ-23:



Образующаяся равновесная смесь диметилметилгидридциclosилоксанов удалялась в вакууме при температуре 100°C до снижения содержания летучих продуктов менее 1%. Определение конверсии SiH групп через 10 часов при реакции полученных полидиметилметилгидридсилоксанов с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном, при эквимольном соотношении групп SiH и SiVi, температуре 50 °C, и концентрации катализатора ВП-1(c_{кат}) 1·10⁻⁵ моль/л показало, что глубина конверсии зависит от соотношения а/с. (таблица 5) Продукт ПДМГС2 был выбран в качестве сшивающего реагента при проведении дальнейших исследований.

Таблица №5

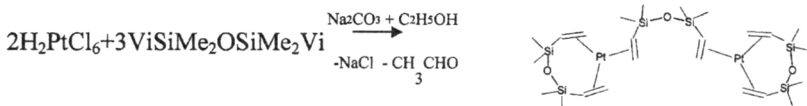
Конверсия по SiH группам через 10 часов при взаимодействии полидиметилметилгидридсилоксанов с 1,3-дивинилтетра-метилдисилоксаном

Шифр	Формула	Конверсия
ПМГС50	Me ₃ Si[OSiMeH] ₅₀ OSiMe ₃	70
ПДМГС1	Me ₃ Si[OSiMeH] ₂₅ [Me ₂ SiO] ₂₅ SiMe ₃	85
ПДМГС2	Me ₃ Si[OSiMeH] ₁₀ [Me ₂ SiO] ₄₀ SiMe ₃	94

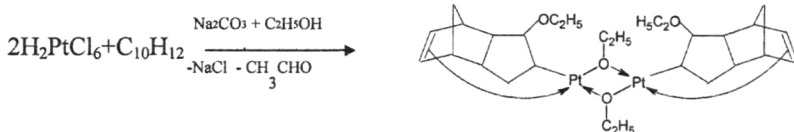
1.3 Синтез катализаторов гидросилилирования

В работе использовались следующие платиновые комплексы: бис-(η^4 -1,3-дивинилтетраметилдисилоксан)- μ -(1,3-дивинилтетраметилдисилоксан)диплатина(0) (**ВП-1**), в котором платина имеет нулевую валентность (катализатор Карстеда) и бис-(дициклопентадиен-этоксид)- $\mu\mu'$ -диэтоксидиплатина(II) (**ТЦП**), в котором платина имеет валентность +2.

ВП-1 получали взаимодействием H_2PtCl_6 с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном в спиртовой среде в присутствии карбоната натрия.



ТЦП получали взаимодействием H_2PtCl_6 с дициклопентадиеном в спиртовой среде в присутствии карбоната натрия.



Однако использование спиртовых растворов платиновых катализаторов для исследования процессов вулканизации силиконовых резин не всегда удобно, поскольку спирт не смешивается с силоксанами, что затрудняет его распределение в композиции, и обладает высокой летучестью, что способствует изменению концентрации платины в процессе хранения. Поэтому нами была разработана стабильная форма катализаторов, растворенного в ДВК. Было проведено исследование по возможности использования ДВК с вязкостью 0.05 - 165 Па.с. Были приготовлены композиции спиртового раствора катализатора в ДВК с концентрацией Pt – 5 мг/мл. После удаления спирта в вакууме при температуре 40 °С каталитическая система выдерживалась в течение месяца и определялась её активность в реакции гидросилилирования на модельной системе:



Найдено, что активность катализатора, растворенного в низкомолекулярных ДВК, сохранилась без изменения. При использовании высоковязких ДВК активность каталитических композиций падала с увеличением вязкости. Однако после тщательного перемешивания активность катализатора восстанавливалась.

Мы объясняем это уменьшением растворимости катализатора с увеличением молекулярной массы и уменьшением концентрации винильных групп в каучуке.

Не исключено, что часть винильных групп каучука принимает участие в процессе комплексообразования с исходным платиновым комплексом.

Для обоих катализаторов были подобраны оптимальные ДВК, в которых они сохраняют каталитическую активность без изменения в течение длительного времени.

2. Изучение взаимосвязи динамической вязкости и молекулярно-массовых характеристик полиорганосилоксанов с различными концевыми группами и их однотипных смесей.

2.1 Взаимосвязь динамической вязкости и M_n , M_w и M_z полиорганосилоксанов с различными концевыми группами.

В работе использовали ПМС, СКТН и ДВК с различной динамической вязкостью, молекулярно массовые характеристики которых изучались методом ГПХ.

Анализ данных ГПХ показал, что все изученные полиорганосилоксаны имеют бимодальное распределение, включающее высокомолекулярную часть (98-99.5%) и низкомолекулярную часть. Определение параметров высокомолекулярной части полимера как с узкими областями изменений молекулярных масс $M_w/M_n(1,9\div 2,8)$, так и с областями, включающими промежуточные низкомолекулярные компоненты, для которых M_w/M_n изменяется в диапазоне $2,7\div 6,2$, показало, что для всех рассмотренных полимеров зависимость вязкости от M_n , M_w и M_z имеет экспоненциальный характер. Для описания взаимосвязи $\eta_{\text{хар.}}$ кремнийорганических полимеров СКТН, ПМС, ДВК и их молекулярно-массовых характеристик M_n , M_w и M_z , была использована модель для аналогичных зависимостей в органических полимерах.

Линейная зависимость $\ln(\eta)$ от $\ln(M_n)$, $\ln(M_w)$ и $\ln(M_z)$ показывает, что для описания взаимосвязи динамической вязкости и молекулярных масс полиорганосилоксанов допустимо использование уравнения, которое имеет следующий вид :

$$\ln \eta = b + \beta \ln M, \quad (4)$$

здесь b и β - константы, $M = M_n, M_w, M_z$. Это согласуется с экспоненциальным характером зависимости вязкости от M_n , M_w и M_z . В таблице №1 представлены константы и показатели погрешности уравнения (4) для каждого типа исследованных полиорганосилоксанов.

Из таблицы №2 видно, что выбранная форма уравнений (в исследованном нами интервале) с достаточно высокой точностью (средняя ошибка не превышает 4%)

Таблица №2.

Значения коэффициентов в уравнении (1), коэффициентов корреляции (r) и относительной погрешности (ε) для высокомолекулярной фракции ПМС, ДВК, СКТН с широким и узким M_w/M_n

Кoeff. и показатели	ПМС		ДВК		СКТН	
	Для M_w/M_n 1,9÷2,7	Для M_w/M_n 2,7÷5,5	Для M_w/M_n 1,8÷2,2	Для M_w/M_n 2,2÷5,2	Для M_w/M_n 2,0÷2,7	Для M_w/M_n 2,1÷6,2
$\ln \eta = b + \beta \ln M, M = M_n$						
b	-20,3	-32,7	-22,2	-51,0	-37,8	-*
β	2,9	4,4	3,4	6,3	4,6	-*
r	0,974	0,897	0,992	0,999	0,921	-*
$\varepsilon, \%$	4	9,5	1,39	6,3	5	-*
$\ln \eta = b + \beta \ln M, M = M_w$						
b	-38,5	-39,5	-31,8	-32,1	-51,9	-51,9
β	4,3	4,4	3,7	3,8	5,5	5,8
r	0,962	0,962	0,991	0,993	0,917	0,936
$\varepsilon, \%$	3	2,8	1,4	1,4	2,6	3,2
$\ln \eta = b + \beta \ln M, M = M_z$						
b	-51,9	-51,9	-37,6	-38,2	-62,2	-61,5
β	5,3	5,3	4,1	4,1	6,2	6,1
r	0,979	0,979	0,983	0,996	0,889	0,890
$\varepsilon, \%$	2,1	2,1	1,8	1	4,0	4,1

* - значения коэффициентов не даны, поскольку погрешность при расчете M_n более 15%

позволяет определять значения молекулярно-массовых характеристик на основе динамической вязкости и наоборот. Далее нами была изучена возможность использования параметров полученного уравнения для расчета вязкостных характеристик смесей исследованных выше полидиорганосилоксанов.

2.2 Изучение закономерности изменения вязкости бинарных смесей однотипных полиорганосилоксанов.

Для каждого типа полидиорганосилоксанов были приготовлены серии смесей, содержащих различное количество высоковязкого и низковязкого компонентов. Вязкость термостатированной смеси измеряли на ротационном вискозиметре Брукфилда. На основании полученных данных были построены зависимости изменения вязкости смесей от содержания высоковязкого компонента.

В случае смесей СКТН, для которых соотношение динамических вязкостей высоковязкого и низковязкого компонентов (η_v/η_n) составляет около 10^3 , при повышенном содержании низковязкого компонента наблюдается ограниченная совместимость компонентов. Такие смеси после перемешивания расслаиваются в течение 1 суток. Так, при смешивании СКТН-0,1 ($\eta = 0,1$ Па·с) с СКТН-500 ($\eta =$

500 Па·с) при содержании СКТН-0,1 ≥ 50 % (мас.) после отстаивания происходит разделение смеси на два слоя – с высокой и с низкой вязкостью. По данным ГПХ после расслоения смеси, состоящей из 80 % (мас.) СКТН-0,1 и 20 % (мас.) СКТН-500, вязкий слой содержал 50 % СКТН-0,1 и 50 % СКТН-500, а низковязкий – 94,5 % СКТН-0,1 и 5,5 % СКТН-500 (таблица №3).

Таблица №3

Результаты хроматографии смеси (1) - СКТН-500(20%) и (2) - СКТН-0,1(80%).

Слой полученной смеси	Данные гель-хроматографии					
	Составляющие	M_w	M_n	M_z	M_w/M_n	% содерж.
Вязкий слой (нижний)	(1)	184500	140000	240500	1,32	50
	(2)	3900	1300	7800	3,0	50
Низковязкий слой (верхний)	(1)	145000	116500	177200	1,24	5,5
	(2)	4200	1100	10000	3,82	94,5

Аналогичные результаты наблюдаются при смешивании СКТН-0,1 и СКТН-142 ($\eta = 142$ Па·с), СКТН-0,1 и СКТН-131 ($\eta = 131$ Па·с).

Используя уравнения (5) для расчета M_n , M_w и M_z полидисперсных олигомеров и учитывая, что M полидиорганосилоксана является функцией вида (6), каждый тип молекулярной массы такого полиорганосилоксана можно представить в виде суммы молекулярных масс его отдельных компонентов:

$$\frac{1}{M_n} = \sum_i \frac{\omega_i}{M_{n,i}}; M_w = \sum_i \omega_i M_{wi}; M_z = \frac{\sum_i \omega_i \cdot M_{z,i} \cdot M_{wi}}{M_w} \quad (5)$$

где ω_i – содержание i -го компонентов в смеси (мас.доли).

$$M = f(\eta) = \left(\frac{\eta}{e^b} \right)^{1/\beta} \quad (6)$$

Таким образом,

для $M = M_n$

$$\eta_{(n)} = \frac{\eta_1^{1/\beta_n} \cdot \eta_2^{1/\beta_n}}{\eta_2^{1/\beta_n} \omega_1 + \eta_1^{1/\beta_n} \omega_2^{\beta_n}}$$

для $M = M_w$

$$\eta_{(w)} = (\eta_1^{1/\beta_w} \omega_1 + \eta_2^{1/\beta_w} \omega_2)^{\beta_w} \quad (7)$$

для $M = M_z$

$$\eta_{(z)} = \left(\frac{\eta_1^{(1/\beta_w + 1/\beta_z)} \omega_1 + \eta_2^{(1/\beta_w + 1/\beta_z)} \omega_2}{\eta_1^{1/\beta_w} \omega_1 + \eta_2^{1/\beta_w} \omega_2} \right)^{\beta_z}$$

где ω_1, ω_2 – содержание компонента в смеси (мас. доли).

Для расчетов были использованы полученные нами значения коэффициентов β для всех типов исследованных полидиорганосилоксанов, которые приведены в таблице №2.

Отклонение экспериментальных данных от расчетных, полученных по уравнениям (7) для смесей полидиорганосилоксанов, представлены в таблице №3

Согласно таблице №3, для расчетов динамической вязкости смесей полидиорганосилоксанов наиболее приемлемы коэффициенты, полученные для зависимости η от M_w , для которых наблюдается наименьшее отклонение расчетных данных от экспериментальных. Однако следует отметить, что даже в этом случае для смесей, в состав которых входят компоненты, различающиеся по динамической вязкости в 1000–3000 раз, отклонение расчетных значений от экспериментальных данных составляет 50 %.

Таблица №4

Усредненное относительное отклонение (ϵ) расчетных значений динамической вязкости смесей СКТН, ДВК и ПМС, полученных из ур-й (4) с применением коэффициентов β для M_n, M_w, M_z .

Полидиорганосилоксан	$\epsilon, \%$		
	$\epsilon_n, \%$	$\epsilon_w, \%$	$\epsilon_z, \%$
ПМС	34,3	7,7	60,0
ДВК	27,2	7,6	83,7
СКТН	30,5	9,3	98,2

3. Исследование реологических свойств наполненных композиций

Изучалась зависимость динамической вязкости композиций на основе каучука ДВК с динамической вязкостью ≈ 5 Па·с (ДВК-5), от степени наполнения пироженным диоксидом кремния. Использовался пироженный диоксид кремния с различной удельной поверхностью, насыпной плотностью, с модифицированной и немодифицированной поверхностью (в работе был принят следующий порядок обозначений : АГФЛ – аэросил гидрофильный, АГФ – аэросил гидрофобизированный). Значения динамической вязкости наполненных композиций определяли на ротационном визкозиметре Брукфилда при температуре 20°C (в термостатированных ячейках). Характеристики и обозначения типов пироженного кремнезема приведены в таблице №4.

Полученные зависимости динамической вязкости композиции от массового содержания наполнителей приведены на рис. 2

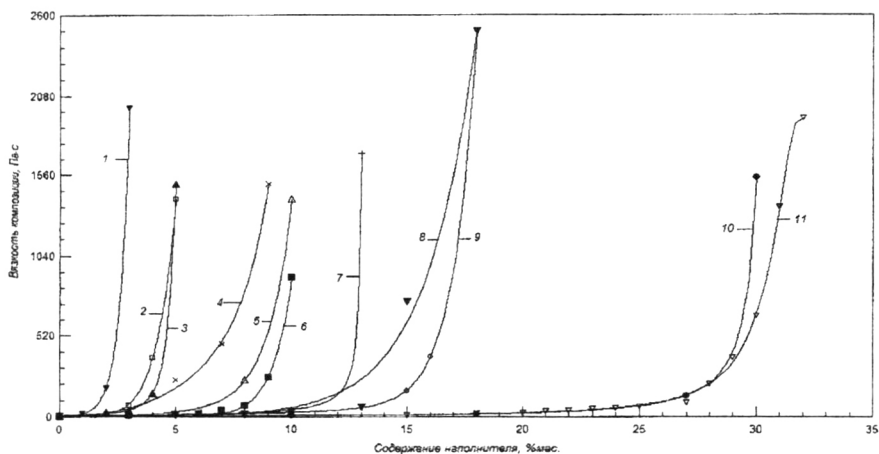


Рис. 2 Зависимость вязкости композиций от массовой доли наполнителя. Наполнители : 1- АГФЛ-2, 2- АГФЛ-1, 3- АГФ-6, 4- АГФ-5, 5- АГФ-7, 6- АГФ-3, 7- АГФ-2, 8- АГФ-2С, 9-АГФ-1, 10- АГФ-4, 11-АГФ-8.

На каждой кривой можно выделить два участка, где характер нарастания вязкости композиции близок к линейному. Это позволяет условно, графически определить содержание наполнителя, при котором скорость нарастания вязкости начинает резко увеличиваться. Предполагается, что именно при таком содержании пирогенного диоксида кремния в композиции образуется физическая структура. Значения этих точек для каждого типа исследованных наполнителей представлены в таблицы №5.

Из таблицы №5 видно, что сильное влияние на расположение точки структурирования оказывает насыпная плотность. Для наполнителей АГФ-4 (насыпная плотность 140 г/л) и АГФ-8(насыпная плотность 200 г/л) точка образования структуры находится в районе 30%, тогда как для всех остальных наполнителей она не превышает 17%. Использование марок АГФ-4 и АГФ-8 позволяет ввести в каучук до 32% наполнителя, при этом динамическая вязкость композиции не превышает 2.5 млн сПз. Так же можно отметить, что гидрофильные немодифицированные наполнители АГФЛ-1 и АГФЛ-2 имеют самые низкие значения точки образования структуры.

Влияние свойств наполнителя на вязкость и величину точки физического структурирования композиции является многофакторным. Для использованного типа каучука определяющими факторами являются удельная поверхность наполнителя, его насыпная плотность и модификация поверхности наполнителя кремнийорганическими соединениями.

4. Реокинетика процессов вулканизации и физико-механические свойства вулканизатов композиций на основе ДВК.

4.1 Реокинетика процесса отверждения наполненных ДВК по реакции гидросилилирования .

Изучена реокинетика реакции вулканизации композиций на основе ДВК-5 сшивающим агентом ПМГС-2 при различном содержании наполнителя, с разными каталитическими системами. Для исследования использовались композиции следующего состава: каучук ДВК-5 : 64,1% ÷ 75,4%; гидрофобизированный пирогенный диоксид кремния (АГФ-4) : 18,8% ÷ 30,1%; ОМГС : 4,9% ; ингибитор: 0,1% ; катализаторы на основе платины: 1,5 мг Pt/кг смеси.

В качестве катализатора отверждения использовали комплекс 0-валентной платины с тетраметилдивинилдисилоксаном формулы $Pt^0[Me_2ViSiOSiViMe_2]_3$ (ВП-1) или бис-(дициклопентадиенхлор)- μ' -дихлорплатина(II) (ТЦП).

Было проведено исследование зависимости жизнеспособности композиций от степени наполнения (при постоянной концентрации катализатора) и от концентрации ингибитора в каталитической системе при разных температурах:

1. Композиции, содержащие 0, 20, 25, 27, 30, 32 % наполнителя (от массы каучука), отверждали при температуре 20°C в присутствии катализатора ВП-1 или ТЦП. Мольное соотношение ингибитора в пересчете на соединения платины в катализаторе составляло 5.5:1. Определялось изменение относительной вязкости (η/η_0) композиции в зависимости от времени. Значения η_0 (в момент ввода катализатора) и η (в текущий момент времени) определяли на ротационном вискозиметре Брукфилда при скорости вращения шпинделя 0,7 об/мин.
2. Композиции, содержащие 20 % наполнителя (от массы каучука), отверждали при температурах 20°C, 30°C, 40°C и 60°C в присутствии катализатора ВП-1. Для эксперимента были выбраны мольные соотношения ингибитора в пересчете на соединения платины в катализаторе - 5:1 ; 10:1, 20:1, 30:1 для каждого температурного режима. Изменение относительной вязкости определялось способом, аналогичным п.1.

Зависимости изменения относительной вязкости от времени для композиций с различным содержанием наполнителя, отвержденных в присутствии катализаторов ТЦП (рис. 3) и ВП-1 носят схожий характер.

Таблица №5

Характеристики пирогенных диоксидов кремния и содержание наполнителя в точке образования структуры

Марка	АГФ-1	АГФ-2	АГФ-3	АГФ-2С	АГФ-4	АГФ-5	АГФ-6	АГФ-7	АГФ-8	АГФЛ-1	АГФЛ-2
Удельная поверхность, м ² /г	110	170	260	220	160	120	250	120	140	150	400
рН	3,6-4,4	3,7-4,7	5,5-7,5	5,5-7,5	>5,0	3,8-4,8	3,8-4,5	3,5-5,5	6,5-8,0	3,8-4,3	3,6-4,3
Насыпная плотность, г/л	50	50	50	50	140	40	40	40	200	50	40
Содержание углерода, %	0,6-1,2	0,7-1,3	2,0-3,0	3,0-4,0	2,0-4,0	0,8	1,8	4,5	2,8	-	-
	Гидрофобизированный									Гидрофильный	
Гидрофобизатор	ДМДХС*	ДМДХС	ГМДС**	ГМДС	ГМДС	ДМСО***	ДМСО	ДМСО	ДМСО		
Точка обр. стр. %	16,5	12,8	9	14,7	29,2	6,2	4,4	8,5	28	3,8	2,5

*ДМДХС – диметилдихлорсилан

**ГМДС- гексаметилдисилазан

***ДМСО – диметилсилоксановые олигомеры

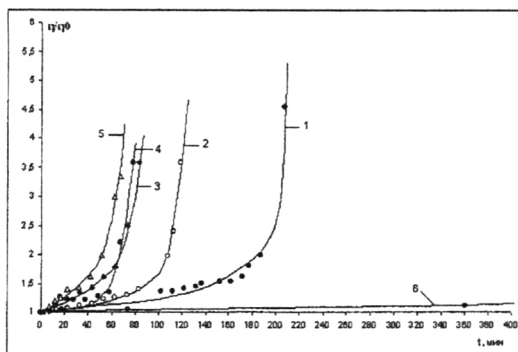


Рис. 3 Кинетика вулканизации композиций с различным содержанием тирогенного диоксида кремния в присутствии катализатора ТЦП. Содержание наполнителя: 1-20%, 2-25%, 3-27%, 4-30%, 5-32%, 6-0%.

На основании полученных данных оценивалось время предельного гелеобразования. Была использована методика определения времени предельного гелеобразования t^{*2} , согласно которой формирование сшитых структур в полимерах может быть описано уравнением:

$$\eta/\eta_0 = Q[(t^* - t)/t^*]^{-s}, \quad (8)$$

где η – динамическая вязкость, Q и s – константы, t – время реакции, соответствующее данной вязкости. Перепишав это уравнение в логарифмической форме

$$\ln(\eta/\eta_0) = \ln Q - s \cdot \ln(1 - t/t^*), \quad (9)$$

и задавая различные значения критического времени, строили зависимость $\ln(\eta/\eta_0) = f(\ln(1 - t/t^*))$ (10). Затем методом подбора определяли значение t^* , при котором уравнение (10) максимально коррелируется с линейной функцией. В качестве t^* выбирали его значения, соответствующее экстремальному коэффициенту корреляции (R^2 больше 0,96). Изменение значений критического времени гелеобразования с ростом степени наполнения в системах с катализаторами ВП-1 (кривая 1) и ТЦП (кривая 2) представлены на рис.4.

Однако в практических условиях нельзя пользоваться величиной предельного гелеобразования, так как именно в этой точке процесс отверждения необратим.

Поскольку вязкость композиций изменяется во времени нелинейно, на кривых можно выделить участок, где скорость нарастания вязкости низкая, а также участок, где происходит резкое ускорение нарастания вязкости. Значение абсциссы в точке пересечения касательных к двум участкам кинетической кривой

² Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Реология в процессах образования и превращения полимеров, М., 1985

может быть принят, за момент перехода от медленного нарастания вязкости к быстрому и обозначен, как время жизнеспособности композиции (t_r). Изменение значений времени жизнеспособности композиции с ростом степени наполнения в системах с катализаторами ВП-1 и ТЦП представлено на рис. 4.

Результаты исследования показали существенное влияние катализатора на значения t^* и t_r . Так при использовании катализатора ВП-1 значения t^* и t_r существенно меньше, чем при использовании катализатора ТЦП при любом содержании наполнителя. Значения t^* и t_r уменьшаются с ростом степени наполнения композиций (рис.4). Для ненаполненной системы с катализатором ВП-1 значения t^* составляет 130 мин, а для системы с катализатором ТЦП – более 1500 минут, в то время как для систем, с наполнением 20% эти значения составляют 55 мин. и 208 мин соответственно.

Мы предполагаем, что зависимость времени гелеобразования от содержания кремнеземного наполнителя объясняется тем, что ингибитор, представляющий собой мономерный ацетиленовый спирт, сорбируется на пористой поверхности наполнителя. Соответственно, количество сорбированного ингибитора увеличивается с ростом содержания наполнителя в композиции.

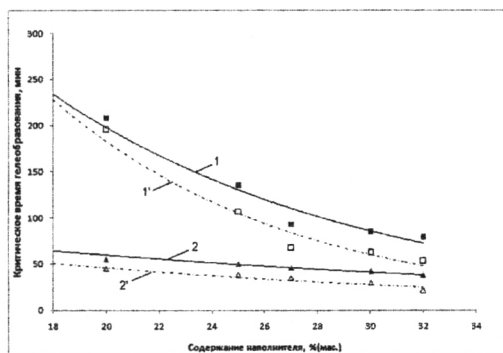


Рис.4. Зависимость времени гелеобразования от содержания наполнителя в системах с катализатором ТЦП(1- t^* , 1'- t_r) и ВП-1(2- t^* , 2'- t_r).

Исследование влияния концентрации ингибитора показывает, что с увеличением его содержания возрастает предельное время гелеобразования и жизнеспособность композиций. Типичные кинетические кривые отверждения представлены на рисунке 5. Полученные значения времени гелеобразования и жизнеспособности для исследованных систем представлены в таблице 6.

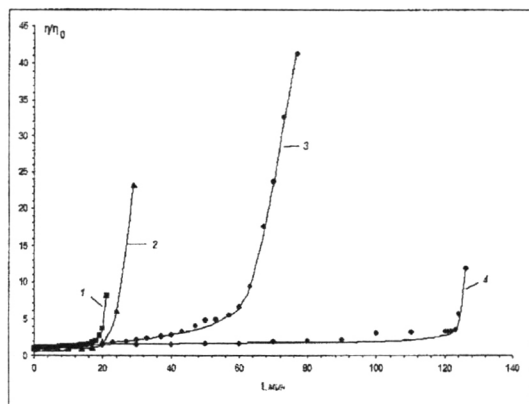


Рис. 5 Кинетика отверждения композиций при температуре $t=40^{\circ}\text{C}$. Соотношения ингибитор/катализатор: 1 – 5.5:1, 2- 10:1, 3-20:1, 4-30:1.

Рост значений t^* и t_r с увеличением содержания ингибитора мы объясняем тем, что платиновый катализатор образует с ацетиленовыми спиртами комплексы, малоактивные в реакции гидросилилирования. Однако этот комплекс может взаимодействовать с олигоорганогидридсилоксанами за счет присоединения связи Si-H по ацетиленовой группе, что приводит к постепенному расходованию ингибитора и образованию высокоактивного платинового комплекса с участием винильной группы каучука.

Табл. 6.

Зависимость времени гелеобразования (мин.) композиции от количества ингибитора и температуры.

Температура вулканизации	Соотношение ингибитор/Pt.							
	5,5:1		10:01		20:01		30:1	
	t^*	t_r	t^*	t_r	t^*	t_r	t^*	t_r
20°C	85	70	141	135	370	359	-	-
30°C	26	26	73	68	185	162	500	370
40°C	20	13	25	27	76	65	123	129
60°C	-	-	16	14	25	26	68	48

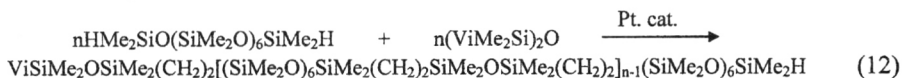
Когда основная часть ингибитора расходуется за счет реакции гидросилилирования, начинается процесс взаимодействия винильных групп каучука с ПМГ ДМС-2.

Для анализа зависимости t^* и t_r исследованных систем от температуры построены зависимости в виде функции

$$\ln(t) = f\left(\frac{1}{T}\right); \quad (11)$$

Указанные зависимости для всех выбранных соотношений ингибитор/катализатор представлены на рис. 8. Энергии активации, определенные на основании значений t^* и t_r составляют 40-60 кДж/моль.

Исследована модельная реакция 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана с α,ω -дигидроолигодиметилсилоксаном при температурах 60-100°C, в присутствии катализатора ВП-1.



Энергия активации ($E_{акт}$), определенная по начальным скоростям, равна 55 кДж/моль, что близко к значениям, полученным для наполненных систем. Это позволяет сделать предположение, что значения энергии активации, определенные на основании t^* и t_r соответствуют энергиям активаций для реакций гидросилилирования. $E_{акт}$, определенные на основании t_r соответствуют процессу гидросилилирования ингибитора, а $E_{акт}$, определенные на основании t^* соответствуют суммарному процессу гидросилилирования ингибитора и каучука. Это позволяет сделать заключение, о том, что процессы гидросилилирования, протекающие в наполненных композициях, на стадиях

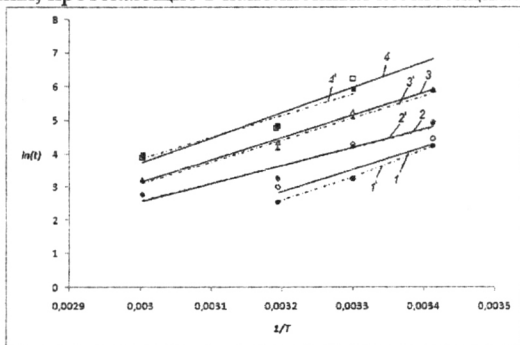


Рис. 8 Зависимость значения $\ln(t)$ от $\left(\frac{1}{T}\right)$ для каждого соотношения

ингибитор/катализатор: 1, 1' – 5.5:1, 2, 2' – 10:1, 3, 3' – 20:1, 4, 4' – 30:1. Штрихпунктирной линией показаны зависимости для t^* , непрерывной – для t_r .

индукционного периода и гелеобразования проходят в кинетической области.

Полученные данные были использованы для вывода эмпирического уравнения расчета времени гелеобразования и технического времени жизни композиции в виде функции от температуры и мольного соотношения ингибитора в пересчете на соединения платины в катализаторе:

$$t_r, t^* = f\left(\frac{1}{T}; n_c\right), \quad (13)$$

где T – температура в градусах Кельвинах, а n_c – мольное соотношение ингибитора в пересчете на соединения платины в катализаторе. Методом регрессионного анализа было получено уравнение вида:

$$\ln(t) = a + \frac{b}{T} + c \cdot n_c + \frac{d}{T^2} + e \cdot n_c^2 + \frac{f \cdot n_c}{T} + \frac{g}{T^3} + h \cdot n_c^3 + \frac{i \cdot n_c^2}{T} + \frac{j \cdot n_c}{T^2} \quad (14)$$

Полученное уравнение описывает экспериментальные данные с коэффициентом корреляции $R^2=0,981$ для $t=t^*$ и $R^2=0,997$ для $t=t_m$. Усредненное отклонение расчетных данных, от значений, полученных экспериментальным путем составило $\epsilon_{\text{ср}}\% = 100 \cdot \Delta \ln(t) / \ln(t) = 3,1\%$ и $0,9\%$ соответственно.

Таким образом, найденные зависимости времени предельного гелеобразования и жизнеспособности композиций LSR на основе жидких винилсодержащих силиконовых каучуков от содержания наполнителя, температуры и концентрации ингибитора позволяют оптимизировать процессы в зависимости от состава композиций и условий вулканизации.

4.2. Влияние молекулярной массы, состава силоксанового каучука и содержания пирогенной двуокиси кремния на реологические свойства композиций и физико-механические свойства их вулканизатов.

В качестве исходного материала были выбраны каучуки ДВК с вязкостью 0,75 Па·с (ДВК-0,75), 4,6 Па·с (ДВК-5), 8 Па·с (ДВК-8), 15 Па·с (ДВК-15), 43 Па·с (ДВК-43), 151 Па·с (ДВК-151), 350 Па·с (далее ДВК-350). Исследованы композиции на основе смесей или индивидуальных каучуков с динамической вязкостью 5, 8, 10 и 15 Па·с. В качестве наполнителя использован АГФ-4. Реологические исследования ДВК, наполненных АГФ-4 показали, что физическая структуризация начинается при концентрации наполнителя около 27% (от массы каучука), поэтому для исследования физико-механических свойств были выбраны концентрации, приближенные к этому значению – 20%, 25% и 32% (от массы каучука). На рис. 9,10,11 показаны зависимости реологических характеристик композиций на основе каучуков с вязкостями 5, 8, 15 Па·с с различной степенью наполнения пирогенным диоксидом кремния, а также прочности и относительного удлинения для их вулканизатов.

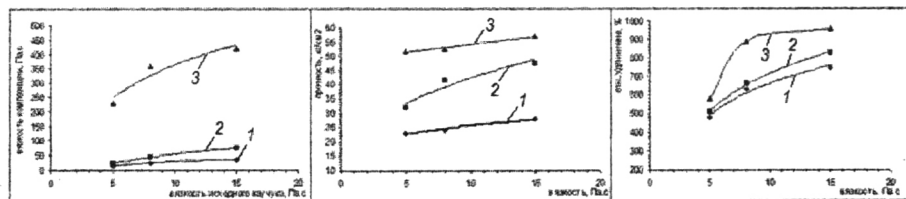


Рис. 9,10,11 Зависимость реологических и физико-механических характеристик от вязкости исходных каучуков при различном наполнении.

Содержание наполнителя: 1- 20%, 2-25%, 3-32%.

Из рис.9 видно, что определяющее влияние на динамическую вязкость композиции оказывает содержание наполнителя и вязкость исходного каучука.

При изменении массовой доли пирогенного диоксида кремния от 20% до 25% вязкость композиций возрастает в 2-3 раза, а от 25% до 32% в 5–9 раз.

Аналогичные исследования были проведены нами для композиций на основе смесей каучуков с различной молекулярной массой. Вязкость смесей каучуков была 5, 8, 10, 15 Па·с. Как и для композиций на основе индивидуальных каучуков, для смесей определяющее влияние на свойства вулканизатов оказывает содержание наполнителя и вязкость исходной смеси каучуков. При увеличении содержания АГФ-4 с 20% до 25% вязкость композиций почти в 3 раза, с 25% до 32% не более, чем 24 раз. При увеличении вязкости исходной смеси каучуков с 5 до 15 Па·с вязкость композиции увеличивается не более, чем в 3 раза.

Прочность вулканизатов (σ) композиций на основе индивидуальных каучуков возрастает с увеличением наполнения и их вязкости. Так, при увеличении содержания наполнителя от 20% до 32%, σ возрастает в 1,8 раза, а при изменении вязкости исходного каучука от 5 до 15 Па·с в 1,2 раза. Таким образом, определяющее влияние на прочностные свойства вулканизатов оказывает содержание наполнителя.

С увеличением степени наполнения возрастает рельефность поверхности разрыва, а соответственно, и площади разрыва. Увеличение площади поверхности разрыва приводит к возрастанию прочности на разрыв. Наличие такой рельефной поверхности свидетельствует об образовании надмолекулярных структур за счет частиц АГФ-4 и каучука. Мы предполагаем, что при содержании наполнителя 20%, между частицами наполнителя существуют прослойки из нескольких молекул каучука, которые образуют химическую пространственную сетку. В этом случае происходит, в основном, когезионный разрыв. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя прослойка из молекул каучука утончается вплоть до мономолекулярной. В этом случае возрастает роль адгезионного разрыва за счет разрушения связи между молекулами каучука и поверхностью наполнителя, в связи с чем поверхность разрыва приобретает рельефный характер. Это можно увидеть на фотографиях поверхности разрыва, представленных ниже на рис. 12. В этом случае прочность на разрыв и относительное удлинение вулканизатов в зависимости от содержания наполнителя должна иметь свой максимум.

Прочность вулканизатов композиций на основе смесей в большей степени зависит от содержания АГФ-4 и исходной вязкости смеси каучуков. Так с увеличением содержания АГФ-4 с 20% до 32% прочность возрастает в 3,2 раза, с увеличением вязкости исходной смеси с 5 до 15 Па·с прочность увеличивается в 3 раз.



Рис.12 Результаты электронной микроскопии поверхности разрыва разрушенных образцов с различным содержанием пирогенного диоксида кремния.

Относительное удлинение вулканизатов композиций на основе индивидуальных каучуков с увеличением содержания наполнителя с 20% до 32% возрастает не более чем в 1.6 раза, а при изменении вязкости исходного каучука от 5 до 15 Па·с не более чем в 1.4 раза. То есть, влияние обоих факторов в этом диапазоне вязкости и наполнения можно назвать приблизительно равноценным.

4.3 Исследование взаимного влияния осажденной и пирогенной двуокиси кремния в составе композиций LSR на физико-механические свойства вулканизатов.

Известно, что вязкость композиций LSR, включающих более 20% пирогенного диоксида кремния, с течением времени возрастает и приводит к появлению тиксотропных свойств³. При использовании осажденного диоксида кремния (БС) наблюдается обратная картина.

В таблице №7 представлены результаты физико-механических испытаний вулканизатов, наполненных одинаковым количеством АГФ-4 и БС. С увеличением содержания БС в большей степени возрастает твердость, а с увеличением содержания АГФ-4 в большей степени возрастают прочностные свойства вулканизатов. Исследование по совместному влиянию различных наполнителей на вязкость композиций и физико-механические свойства их вулканизатов показало, что вязкость композиций, содержащих оба типа наполнителей, остается стабильной в течение длительного времени. Кроме того, использование осажденного диоксида кремния позволяет увеличить твердость конечных материалов, значительно не влияя на другие свойства, чего не

³ Norbert Auner, Johann Weiss, Organosilicon Chemistry VI, v.2, Wiley-VCH, 2005, p.927-929

удавалось достигнуть при использовании только пирогенного типа наполнителя. Мы предполагаем, что различное влияние на свойства вулканизатов обусловлено.

Таблица №7.

Свойства композиций и их вулканизатов при одинаковом содержании пирогенного и осажжденного типа наполнителя

БС					АГФ-4				
%	Вязкость, Па.с	Тверд. по Шору	Прочн., Кг/см2	Отн. Удл, %	%	Вязкость, Па.с	Тверд. по Шору	Прочн., Кг/см2	Отн. Удл, %
10	12	30	11,3	230	10	10	18	12,0	-
15	75	35	17,6	250	15	12	20	15,3	-
20	168	38	22,4	270	20	27	23	22,9	-
25	340	42	35,5	300	25	67	25	32	500
30	710	55	43,8	210	30	650	26	56	610
									690

разницей в размере частиц наполнителя и различной природой их поверхности. По результатам испытаний создана рецептура LSR, оптимальная по своим реологическим характеристикам и физико-механическим свойствам вулканизатов.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования влияния молекулярной массы силиконового каучука, характеристик и содержания наполнителя на реологические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства их вулканизатов, влияния состава каталитической системы, содержания наполнителя и условий вулканизации на длительность процесса отверждения.

2. Получена зависимость вязкости ДВК от массового соотношения исходных компонентов его синтеза, позволяющая получать ДВК заданной вязкости. Определено содержание инициатора сополимеризации в синтетической смеси, позволяющее подбирать оптимальное время проведения процесса для получения продукта с заданными характеристиками.

3. Определены оптимальные соотношения метилгидридсилоксановых и диметилсилоксановых звеньев в цепи полидиметилметилгидридсилоксанов, позволяющие достигнуть максимальной конверсии групп SiH в реакции гидросилилирования.

4. Показано, что модель, предложенная для описания взаимосвязи $\eta_{\text{хар.}}$ органических полимеров и их молекулярно-массовых характеристик M_n , M_w и M_z , может быть использована и для описания аналогичных зависимостей в кремнийорганических полимерах. Определены параметры уравнения зависимости η от M_n , M_w и M_z для полимеров с различными концевыми группами.

5. Впервые показана ограниченная совместимость СКТН, вязкость которых отличается на 3 порядка и более.

6. На основании моделей расчета усредненных значений M_n , M_w и M_z полидисперсных полимеров предложены уравнения расчета η двухкомпонентных смесей однотипных полиорганосилоксанов в зависимости от состава и η исходных компонентов с использованием коэффициентов уравнения взаимосвязи η и M_n , M_w и M_z исследованных каучуков. Наибольшая точность наблюдается при использовании в уравнении коэффициентов β_w .

7. Определены максимальные структурирующие концентрации наполнителя в смесях ДБК с различными модификациями пирогенной двуокиси кремния, достигаемые при высоких значениях насыпной плотности наполнителя и при модификации его поверхности кремнийорганическими соединениями.

8. Установлено экспоненциальное уменьшение времени отверждения композиций LSR с увеличением концентрации кремнеземного наполнителя. Предполагается, что это связано с сорбцией низкомолекулярного ингибитора на свободной поверхности наполнителя.

9. Установлено, что процессы гидросилилирования, протекающие в наполненных композициях на стадиях индукционного периода и гелеобразования, проходят в кинетической области и имеют энергию активации в диапазоне 40-60 кДж/моль.

10. Предложена регрессионная модель для расчета жизнеспособности и предельного времени гелеобразования композиций LSR на основе ДБК в зависимости от концентрации ингибитора в системе и температуры вулканизации.

11. Показано, что с увеличением молекулярной массы каучука и концентрации пирогенной двуокиси кремния растет вязкость наполненных композиций, а также прочность и относительное удлинение вулканизатов. Определены концентрации наполнителя, позволяющих достичь оптимальных реологических и физико-механических свойств исходных и конечных материалов.

12. Выявлено разнонаправленное влияние осажденной и пирогенной двуокиси кремния в составе композиций LSR на изменение реологических свойств во времени. Это позволяет разрабатывать композиции, сохраняющие стабильную вязкость при длительном хранении. Помимо реологических характеристик, добавление осажденной двуокиси кремния позволяет повысить прочность и твердость вулканизатов LSR, при этом не увеличивая существенно вязкость исходных композиций.

13. В результате проведенной работы предложены рецептуры силиконовых резин аддиационной вулканизации Пентэласт П-750(А), которые выпускаются компанией ООО «Пента-91» и с успехом применяются в различных областях промышленности (в т.ч. пищевой), поскольку обладают биоинертностью и экологической безопасностью. В 2008 г. для данного продукта оформлены ТУ № 2257-031-40245042-2008.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ковязин А.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Савицкий А.А. Взаимосвязь динамической вязкости и молекулярно-массовых характеристик полиорганосилоксанов с различными концевыми группами // «Каучук и резина», 2007, №4., С.5
2. Ковязин А.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Савицкий А.А. Закономерности изменения вязкости бинарных смесей однотипных полиорганосилоксанов // «Каучук и резина», 2007, №5., С.11.
3. Ковязин А.В., Ковязин В.А., Копылов В.М. Изучение реологических свойств смесей олигомеров с различными концевыми группами. // Третья международная школа по химии и физикохимии олигомеров. Москва-Черноголовка-Петрозаводск, 2007г., с.73
4. Ковязин А.В., Ковязин В.А., Копылов В.М. Изучение зависимости свойств вулканизатов от состава смесей исходных силоксановых каучуков // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (к столетию со дня рождения академика Н.М. Жаворонкова), Т.3, с. 109

Подписано в печать: 22.04.2009

Заказ № 1959 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru

